

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-61823

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B	8/04			
	19/14			
	20/00			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-211216

(22) 出願日 平成5年(1993)8月26日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72) 発明者 小峯 典男

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 藤原 誠志

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 神保 宏樹

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

最終頁に続く

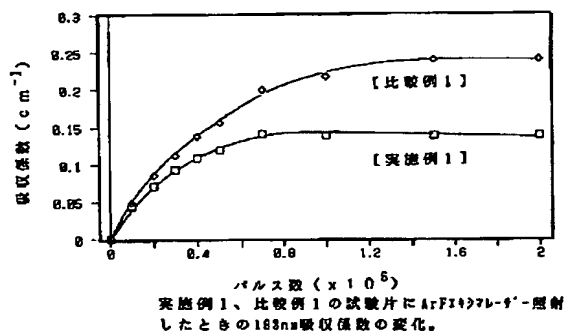
(54) 【発明の名称】 耐紫外線性を有する石英ガラスの製造方法

および石英ガラス光学部材

(57) 【要約】

【目的】 水素処理などの二次的処理を行わずとも、紫外線レーザー用石英ガラス光学部材として十分な耐紫外線性を得られるように、構造欠陥の生成そのものを抑制し、さらに含有塩素濃度、含有OH基濃度、および含有金属不純物濃度を最適化した石英ガラスを提供することを目的とする。

【構成】 石英ガラスインゴットの成長速度を2mm/時以下にすることにより高出力なエキシマレーザー光や紫外線の長期にわたる照射に対して、本質的に透過率低下の少ない耐紫外線性に優れた合成石英ガラス光学部材が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】塩化ケイ素化合物を酸水素火炎で加水分解し、生じた石英ガラススートをターゲット上に堆積、溶融して石英ガラスインゴットを形成する石英ガラスの製造方法において、

前記石英ガラスインゴットの成長速度を2mm/時 以下にすることを特徴とする石英ガラスの製造方法。

【請求項2】塩化ケイ素化合物を酸水素火炎で加水分解し、生じた石英ガラススートをターゲット上に堆積、溶融して得られた石英ガラスインゴットを母材として用いた石英ガラス光学部材において、

前記石英ガラスインゴットの成長速度が2mm/時 以下であることを特徴とする紫外線用石英ガラス光学部材。

【請求項3】請求項2に記載の石英ガラス光学部材において、

前記石英ガラスインゴットの含有OH基濃度が800ppm以上であることを特徴とする紫外線用石英ガラス光学部材。

【請求項4】請求項2に記載の石英ガラス光学部材において、

前記石英ガラスインゴットの含有塩素濃度が50ppm以下であることを特徴とする紫外線用石英ガラス光学部材。

【請求項5】請求項2に記載の石英ガラス光学部材において、

前記石英ガラスインゴットの含有金属不純物濃度がそれぞれ20ppb以下であることを特徴とする紫外線用石英ガラス光学部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエキシマレーザーリソグラフィなどの300nm以下の紫外線レーザーの光学系に使用される石英ガラス光学部材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、シリコン等のウエハ上に集積回路の微細パターンを露光・転写する光リソグラフィ技術においては、ステッパーと呼ばれる露光装置が用いられる。このステッパーの光源は、近年のLSIの高集積化に伴ってg線(436nm)からi線(365nm)、さらにはKrF(248nm)やArF(193nm)エキシマレーザーへと短波長化が進められている。一般に、ステッパーの照明系あるいは投影レンズとして用いられる光学ガラスは、i線よりも短い波長領域では光透過率が低いため、従来の光学ガラスにかえて合成石英ガラスが用いられる。

【0003】しがしながら、合成石英ガラスであっても、高出力の紫外光やエキシマレーザー光のもとで長時間使用すると、光透過率の低下、あるいはその他の光学的特性の劣化がおこる。これらの劣化は、紫外線レーザーの照射によりE'センターと呼ばれる構造欠陥に起因する215nmの吸収帯やNBOHC(Non-Bridging Oxygen Hole Center)と呼ばれる構造欠陥に起因する260nm吸収帯が現

れることが原因のひとつであると考えられている。

【0004】エキシマレーザーリソグラフィなどの300nm以下の紫外線レーザーの光学系に使用される石英ガラス光学部材は高い耐紫外線性が要求されるため、上記のような構造欠陥を低減するためのさまざまな研究がなされている。以下にそれらについて簡単に説明する。合成石英ガラスに含有される溶存塩素は、石英ガラス内部では、Si-Cl、Cl₂、HCl等の状態で存在していることが知られている。そして、どのような存在形態であっても塩素は紫外線が照射された場合に容易に有害な構造欠陥に変換されることが予測される。つまり、合成石英ガラス中の含有塩素濃度が高いと、耐紫外線性が悪くなる。このことは特開平5-32432に記載されているように、合成石英ガラス中の塩素濃度を200ppm以下に抑制することによって、高い耐紫外線性が得られる。また、欧州特許EP0525984A1に記載されているように、塩素を含まない原料を用いて石英ガラスを合成することによって高い耐紫外線性が得られることが知られている。

【0005】一方、特開平4-295018号明細書に記載されているように、含有OH基濃度が多くなると紫外領域での光透過率が高くなり耐紫外線性が良くなることから、紫外線レーザー用石英ガラス光学部材として含有OH基濃度が800ppm~1200ppmのように高いものが用いられている。また、合成石英ガラス中の含有金属不純物も、構造欠陥の原因であり、耐紫外線性を悪化させるため、含有金属不純物を低減した合成石英ガラスが用いられている。

【0006】さらに、合成石英ガラスの耐紫外線性をさらに向上させるために、得られた石英ガラスインゴットを水素雰囲気下での熱処理することにより耐紫外線性を向上させる技術(特開平1-201664)や、水素分子をドーブすることにより耐エキシマ性を向上させる技術(特開平3-109233)が提案されている。このようにして石英ガラスインゴットにドーブされた水素分子は、紫外線照射によって生成した構造欠陥を安定な構造に変化(ターミネート)する効果があると考えられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来技術の問題点について説明する。まず、含有塩素であるが、特開平5-32432では合成石英ガラス中の塩素濃度を200ppm以下に抑制することが提案されているが、課題を解決するための手段で説明するように、200ppm以下では不十分である。このような濃度の塩素では紫外線照射による劣化が大きい。一方で、欧州特許EP0525984A1に記載されているように、塩素を含まない原料を用いて石英ガラスを合成したとしても、逆にその他の構造欠陥を増加させる恐れがあり、耐紫外線性の劣化を免れない。さらに、含有OH基濃度を800ppm以上に保ったとしても、塩素濃度が低減されていなければやはり耐紫外線性の劣化の恐れがある。すなわち、含有塩素濃度、含有OH基濃度、および含有金

3

属不純物濃度はそれぞれを独立に最適化しても意味がない。

【0008】さらには、それらを最適化しても石英ガラス基本構造Si-O-Siそのものに不完全構造、たとえばK. Awazu et. al.: Journal of Applied Physics, 73(1993)1644に記載されているようなストレス構造があつてはならない。次に、水素分子導入による耐紫外線性向上における問題点を説明する。石英ガラスインゴット中に水素分子を導入するためには、一旦ガラスインゴットを形成した後に再び熱処理（水素処理）を加えなければならないという問題がある。すなわち、この方法であると水素分子の導入まで熱を少なくとも2回加えることになり、コスト的にも時間的にも不利である。また、二次処理で水素分子を導入するためには水素雰囲気中で処理を行わねばならず、発火・爆発等の危険性も伴う。更に二次処理をするということは、形成後のインゴットに少なからず人手がかかるため、不純物混入の可能性も否定できない。加えて、近年、光リソグラフィ技術に用いるレンズ径が大きくなるにつれ、二次処理で水素分子を大口径の石英ガラスインゴット中に均一に導入するには、拡散係数から考えてもかなりの長時間を有する。

【0009】さらに、水素処理の最大の問題点は、水素分子が発生した構造欠陥をターミネートする効果があるのみで、構造欠陥の生成そのものを抑制することができないことである。したがって、溶存水素分子を含有している、欠陥生成そのものを抑制することができないために、耐紫外線性をさらに向上させるための根本的な解決手段にはならない。

【0010】そこで、本発明においては、水素処理などの二次的処理を行わずとも、紫外線レーザー用石英ガラス光学部材として充分な耐紫外線性を得られるように、構造欠陥の生成そのものを抑制し、さらに含有塩素濃度、含有OH基濃度、および含有金属不純物濃度を最適化した石英ガラスを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、インゴット形成時において石英ガラスの構造そのものが安定であるような製造条件を得るために、紫外線を照射したときに構造欠陥の生じる原因について研究した。その結果、石英ガラスインゴット形成時の成長速度が耐紫外線性に非常に影響することを発見した。すなわち、インゴットの成長速度が速すぎると、石英ガラスがターゲット上に堆積、溶融された後、不完全構造が取り除かれないうままガラス化してしまい、これらの不完全構造が紫外線を照射したときの欠陥生成の前駆体となり、従って、成長速度が小さいときに比べて耐エキシマレーザー性が悪化するとの結論に至ったのである。この結果から石英ガラスインゴットの形成時の成長速度は、2mm/時以下に設定することが必要であることが判明した。

【0012】また、インゴットの成長速度の最適化と同

4

時に、従来の含有塩素濃度、含有金属不純物濃度、および含有OH基濃度の最適化を達成することにより、石英ガラスの耐紫外線性をさらに向上させることが可能である。実験を繰り返した結果、含有塩素濃度は50ppm以下、含有OH基濃度は800ppm以上、含有金属不純物濃度は各元素とも20ppb以下に設定することが必要であると判明した。

【0013】

【作用】合成石英ガラスの製造方法においては、原料に四塩化ケイ素などの塩化ケイ素を用い、原料を酸素水素炎で分解してシリカスートを形成させ、それを回転、揺動、引き下げを行っているターゲット上に堆積、溶融することによって石英ガラスインゴットを得るため、製造条件による石英ガラス構造の多様化が予測される。

【0014】インゴットの成長速度は、主に原料の供給量とターゲットの降下速度によって決まる。従来、インゴットの成長速度に注目した研究はなされていなかったが、成長速度が速ければ速いほど生産性が向上し、歩留まりはよくなるため、従来は例えば2mm/時以上の成長速度で製造が行われていた。本発明は、インゴット中の不完全構造を取り除くために、成長速度を2mm/時以下に設定したことを特徴とする。

【0015】不完全構造の例としては、これまで文献等でSi-Si結合やSi-O-Si結合等が提案されているが、本発明で得られた石英ガラスにそのような化学量論比からのずれに起因する不完全構造が存在しないことは、真空紫外・紫外・可視・赤外分光光度計による吸収測定から確認済である。すなわち、g線(436nm)からi線(365nm)、さらにはKrF(248nm)波長では内部透過率99.9%以上、ArF(193nm)波長では略99.9%以上を達成している。

【0016】石英ガラスネットワーク中では、酸素原子とケイ素原子とで作られる四面体どうしが架橋しており、Si-O-Si結合角はガラスであるがゆえにある分布を持っている。このSi-O-Si結合角分布の中には構造的に不安定なものが含まれている。この不安定なSi-O-Si結合角成分が耐紫外線性の悪化を引き起こしていると考えられる。すなわち、化学量論比からのずれに起因する不完全構造ではない。このような不安定構造として、たとえばSi-O結合距離が最安定距離からずれている場合や、3員環、4員環構造のような不安定な結合角を有する結合などが考えられる。

【0017】このとき、OH基が含有すると架橋する必要がなくなるため、Si-O-H結合角が最安定構造に近づくことができる。したがって、OH基含有量が多いほど耐紫外線性が向上するものと推定される。本発明においては、インゴットの成長速度を2mm/時以下に設定し、かつOH基含有量を800ppm以上にすることにより、従来よりさらに耐紫外線性に優れ、紫外線用光学部材としての要求を十分に満たした石英ガラス光学部材を提供することが可

能となる。

【0018】同様に、含有Cl濃度(50ppm以下)、含有金属不純物濃度(20ppb以下)についても、インゴットの成長速度(2mm/時以下)と組み合わせることにより耐紫外線性に優れた石英ガラス光学部材を提供することが可能となる。

【0019】

【実施例1】高純度石英ガラスインゴットは、原料として高純度の四塩化ケイ素を用い、石英ガラス製バーナーにて酸素ガス及び水素ガスを混合・燃焼させ、中心部から原料ガスをキャリアガス(通常酸素ガス)で希釈して噴出させ、ターゲット上に堆積、溶融して合成した。合成の際、原料ガスを周囲の酸素ガス及び水素ガスの燃焼により生成する水と反応させ、バーナー下方にある不透明石英ガラス板からなるターゲット上にガラス化して堆積させるわけであるが、その際ターゲットは一定周期で回転及び揺動させ、更に降下を同時に行うことによりインゴット部の位置を常時バーナーから同距離に保った(特願平5-22293、特願平5-22294参照)。

【0020】このとき、実施例1では、原料供給量を5g/minに設定し、ターゲットの降下速度を1mm/時として、合成時のインゴットのヘッドを一定に保つことにより、成長速度1mm/時で合成した直径180mm、長さ550mmの石英ガラスインゴットを得た。また、比較例1として、原料供給量を20g/minとして、成長速度4mm/時で合成した直径180mm、長さ480mmの石英ガラスインゴットを作成した。

【0021】これらの石英ガラスインゴットについて、赤外吸収分光法(1.38 μ mのOH基による吸収量を測定する。)によりOH基含有量を測定したところ、実施例1は1200ppm、比較例1は1070ppmであった。また、放射化分析法により塩素含有量を調べたところ、実施例1は15ppm、比較例1は70ppmであった。

【0022】さらに、含有金属不純物(Mg, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Co, Mn)の定量分析を誘導結合プラズマ発光分光法によって行ったところ、濃度がそれぞれ20ppb以下と高純度であることがわかった。これらの、実施例1、比較例1の石英ガラスインゴットのそれぞれから直径60mm、厚さ10mmのArFエキシマレーザー照射用試験片を切り出し、厚さ方向の向かい合う2面に光学研磨を施した。次に、これらの2つの試験片を同一の熱処理炉内において拡散ポンプで 10^{-5} Torrに排気しながら700℃に60hr保持して(真空アニール)室温まで冷却して脱水素ガス処理を施し、レーザー耐性に対する溶存水素分子の影響を排除した。水素分子濃度の測定は、レーザーラマン分光光度計により行った。定量は、サンプルを試料台にセットした後、Ar+レーザー(出力800mW)を照射した時に発生するサンプルと直角方向のラマン散乱光のうち、800 cm^{-1} と4135 cm^{-1} の強度を測定し、その強度比をとることにより行った(V. S. Khotimchenko et al., J. Ap

pl. Spectrosc., 46, 632-635(1987))。その結果、溶存水素分子はいずれの試験片も検出限界(1×10^{16} molecule/cm³)以下であった。

【0023】このようにして作成した実施例1、比較例1の試験片に、ArFエキシマレーザー光をワンパルスエネルギー密度:100mJ/cm²/pulse、繰り返し:100Hzで照射試験を行い、193nmの吸収係数、
吸収係数 = $1/n$ (照射後の透過率/照射前の透過率) / 試験片厚さ
10 の変化を調べた。その結果を図1に示した。図1のように、石英ガラスインゴットを成長速度1mm/時で合成した実施例1の方が比較例1に比べてエキシマレーザー耐性が著しく向上していることがわかる。

【0024】

【実施例2】実施例2では、原料供給量を20g/minに設定し、ターゲットの降下速度を1.2mm/時として、合成時のインゴットのヘッドを一定に保つことにより、成長速度1.2mm/時で合成した直径280mm、長さ600mmの石英ガラスインゴットを得た。また、比較例2として、原料供給量を40g/minとして、成長速度20mm/時で合成した直径125mm、長さ500mmの石英ガラスインゴットを作成した。

【0025】これらの石英ガラスインゴットについて、OH基含有量を測定したところ、実施例2は1200ppm、比較例2は660ppmであった。また、塩素含有量を調べたところ、実施例2は23ppm、比較例2は130ppmであった。さらに、含有金属不純物(Mg, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Co, Mn)濃度はそれぞれ20ppb以下と高純度であることがわかった。

【0026】これらの、実施例2、比較例2の石英ガラスインゴットのそれぞれから直径60mm、厚さ10mmのArFエキシマレーザー照射用試験片を切り出し、厚さ方向の向かい合う2面に光学研磨を施した。次に、これらの2つの試験片を同一の熱処理炉内において拡散ポンプで 10^{-5} Torrに排気しながら700℃に60hr保持して(真空アニール)室温まで冷却して脱水素ガス処理を施し、レーザー耐性に対する溶存水素分子の影響を排除した。その結果、溶存水素分子はいずれの試験片も検出限界(1×10^{16} molecules/cm³)以下であった。

【0027】このようにして作成した実施例2、比較例2の試験片に、ArFエキシマレーザー光をワンパルスエネルギー密度:100mJ/cm²/pulse、繰り返し:100Hzで照射試験を行い、193nmの吸収係数の変化を調べた。その結果を図2に示した。図2のように、石英ガラスインゴットを成長速度1.2mm/時で合成した実施例2の方が比較例2に比べてエキシマレーザー耐性が著しく向上していることがわかる。

【0028】

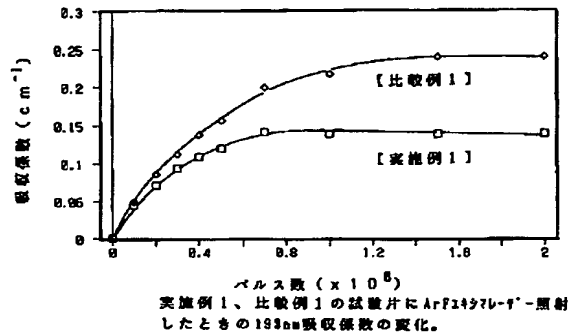
【発明の効果】以上の記載のように、本発明によれば、高出力なエキシマレーザー光や紫外線の長期にわたる照射に対して、本質的に透過率低下の少ない耐紫外線性に

優れた合成石英ガラス光学部材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1、比較例1の試験片にArFエキシマ

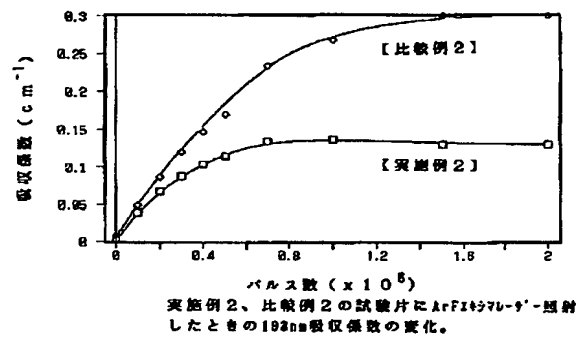
【図1】



レーザ照射したときの193nm吸収係数の変化。

【図2】 実施例2、比較例2の試験片にArFエキシマレーザ照射したときの193nm吸収係数の変化。

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 平岩 弘之

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-061823

(43)Date of publication of application : 07.03.1995

(51)Int.Cl.

C03B 8/04

C03B 19/14

C03B 20/00

(21)Application number : 05-211216

(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 26.08.1993

(72)Inventor : KOMINE NORIO
FUJIWARA MASASHI
JINBO HIROKI
HIRAIWA HIROYUKI

(54) PRODUCTION OF SILICA GLASS HAVING ULTRAVIOLET RESISTANCE AND SILICA GLASS OPTICAL MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve ultraviolet resistance, reduce generation of structural defects and optimize the chlorine content, the OH content and the metal impurity content by specifying the growth rate in formation of a silica glass ingot.

CONSTITUTION: Oxygen gas and hydrogen gas of a silica glass burner are mixed and burnt and a silicon chloride compound as the raw material, e.g. silicon tetrachloride diluted with a carrier gas (oxygen gas in general) is supplied and injected through its central part at a rate of about 5 to 20g/min. The injected silicon chloride compound is allowed to react with water generated by combustion of the hydrogen gas and the oxygen gas and the produced silica glass soot is deposited and melted on a target made of an opaque silica glass plate and designed so as to perform a rotational motion, a shaking motion respectively in a prescribed period and a descending motion at $\leq 2\text{mm/hr}$ at the same time, keep the position of the ingot at a constant distance from the burner and control the growth rate of the ingot to $\leq 2\text{mm/hr}$. Thereby, the objective silica glass of a silica glass ingot preform having $\geq 800\text{ppm}$ OH group content, $\leq 50\text{ppm}$ chlorine content and $\leq 20\text{ppb}$ metal impurity content can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.01.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3259460

[Date of registration] 14.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-02867

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.02.2001